

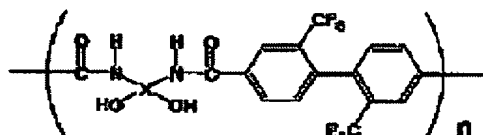
POLYBENZOXAZOLE RESIN AND PRECURSOR THEREOF

Patent number: JP2000169582
Publication date: 2000-06-20
Inventor: SAITO HIDENORI; NAKAJIMA MICHIO; WATANABE TAKESHI; TOKUHIRO MASANORI
Applicant: SUMITOMO BAKELITE CO LTD
Classification:
 - **International:** C08G73/22
 - **European:**
Application number: JP19990262763 19990916
Priority number(s):

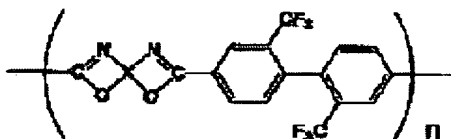
Abstract of JP2000169582

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a heat-resistant resin, which is excellent in all of heat, electric, physical and mechanical characteristics in the field of semiconductors, by containing constituent units derived from a polybenzoxazole precursor.

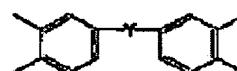
SOLUTION: This polybenzoxazole precursor is of formula I [wherein n is an integer of 2 to 1,000; and X is of formula III or the like (in which Y is of formula IV or the like)], and the polybenzoxazole resin is of formula II. The precursor is prepared by an acid chloride method wherein a bisaminophenol compound is dissolved in a polar solvent and is reacted with 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-biphenylenedicarboxylic acid chloride in the presence of an acid acceptor such as pyridine or the like at -30 deg.C. The polybenzoxazole resin is obtained by condensation reaction of the precursor by heating or treatment with a dehydrator. The resin can be used as a layer insulating film for semiconductor, a protective film, a layer insulating film of a multi-layered circuit, a cover coat for flexible copper-laminated sheet, a solder resist film, a liquid crystal alignment film or the like.



I



II



III



IV

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-169582

(P2000-169582A)

(43)公開日 平成12年6月20日(2000.6.20)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 G 73/22

C 0 8 G 73/22

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-262763

(22)出願日 平成11年9月16日(1999.9.16)

(31)優先権主張番号 特願平10-275185

(32)優先日 平成10年9月29日(1998.9.29)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 斎藤 英紀

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72)発明者 中嶋 道男

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72)発明者 渡邊 毅

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリベンゾオキサゾール樹脂及びその前駆体

(57)【要約】

【課題】 半導体用途に熱特性、電気特性、物理特性及び機械特性に優れた耐熱性樹脂を提供する。

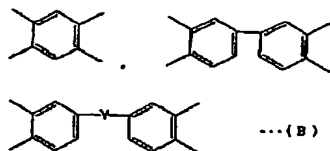
【解決手段】 一般式(D)で表される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール樹脂。

【化4】



(式(D)中、nは2~1000までの整数を示し、Xは式(B)より選ばれる構造を示す。)

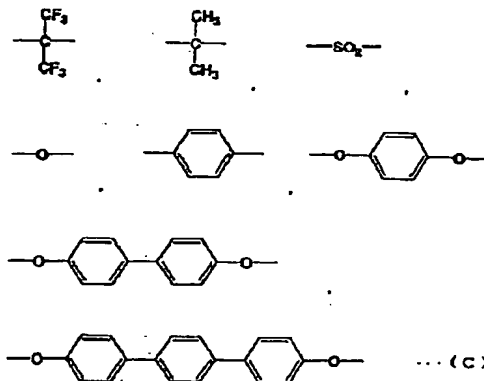
【化2】



(式(B)中、Yは式(C)より選ばれる構造を示し、

これらのベンゼン環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フッ素原子、およびトリフルオロメチル基からなる群より選ばれる少なくとも一つで置換されても良い。)

【化3】

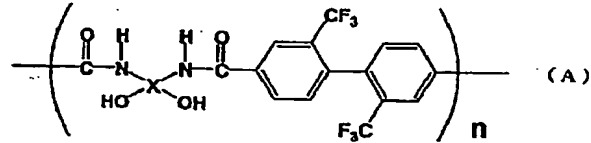


【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(A)で表わされる繰り返し単位*

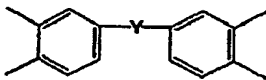
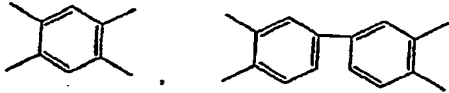
*を有するポリベンゾオキサゾール前駆体。

【化1】



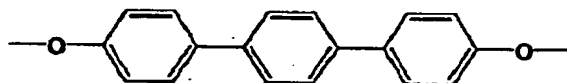
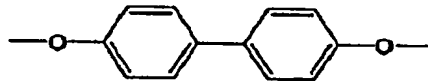
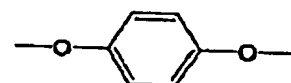
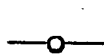
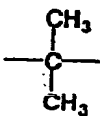
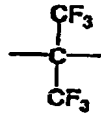
(式(A)中、nは2~1000までの整数を示し、Xは式(B)より選ばれる構造を示す。)

【化2】



... (B)

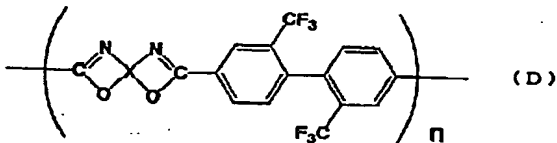
※



... (C)

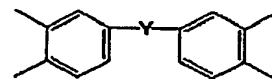
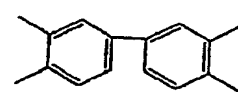
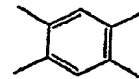
【請求項2】 一般式(D)で表される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール樹脂。

【化4】



(式(D)中、nは2~1000までの整数を示し、Xは式(B)より選ばれる構造を示す。)

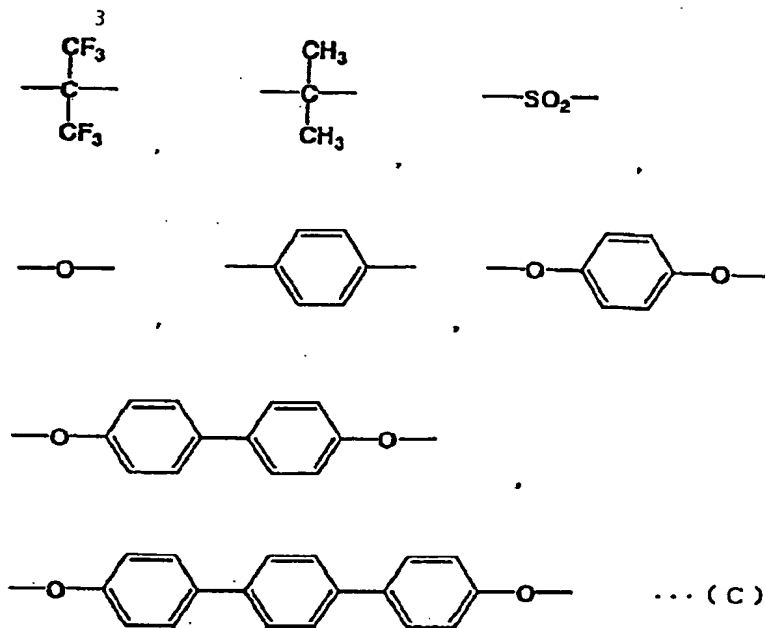
【化2】



... (B)

(式(B)中、Yは式(C)より選ばれる構造を示し、これらの構造中ベンゼン環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フッ素原子、およびトリフルオロメチル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の基で置換されていてもよい。)

【化3】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱特性、電気特性、機械特性、物理特性に優れたポリベンゾオキサゾール樹脂に関するものであり、半導体用の層間絶縁膜、保護膜、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜等として適用できる。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体用の層間絶縁膜としては、化学気相法等で作製した二酸化シリコン等の無機の絶縁膜が使用されている。しかしながら、二酸化シリコン等の無機絶縁膜は誘電率が高く、高速化、高性能化のため絶縁膜として有機材料の適用が検討されつつある。半導体用途の有機材料としては、耐熱性、電気特性、機械的特性などに優れたポリイミド樹脂が用いられている。近年、半導体の高性能化、高性能化にともない、さらに、耐熱性、電気特性、吸湿性、熱膨張係数等の著しい向上の要求があり、更に高性能な樹脂が必要とされるようになってきている。

【0003】このようなことから、ポリイミド樹脂に比べて、吸水性、電気特性に関して優れた性能を示すポリベンゾオキサゾール樹脂を半導体用途の絶縁材料に適用することが試みられている。ポリベンゾオキサゾール樹脂*

*は、熱特性、電気特性、機械的特性、物理特性のいずれかの特性のみを満足することは、容易であり、例えば、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸からなるポリベンゾオキサゾール樹脂は、非常に優れた耐熱分解性、高Tg等の耐熱性を有するが、一方、誘電率、誘電正接等の電気特性はあまり良くない。また、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンとテレフタル酸からなるポリベンゾオキサゾール樹脂は、低誘電率等の良好な電気特性を示すが、耐熱性、物理特性等はあまり好ましくない。このように、熱特性、電気特性、機械的特性及び物理特性のすべてが優れた樹脂は得られていないのが現状である。

【0004】

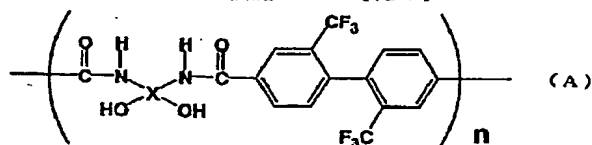
【発明が解決しようとする課題】本発明は半導体用途において、熱特性、電気特性、物理特性及び機械特性のすべてに優れた耐熱性樹脂を提供する事を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記従来の問題点に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、一般式(A)で表される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体、

【0006】

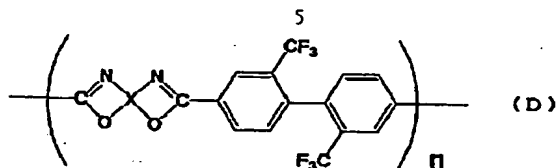
【化1】



【0007】及び一般式(D)で表される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール樹脂を見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】

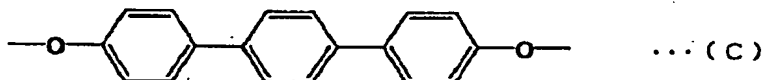
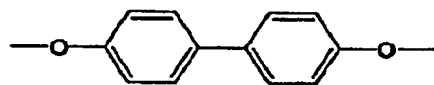
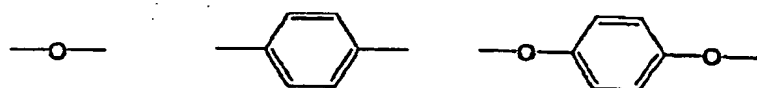
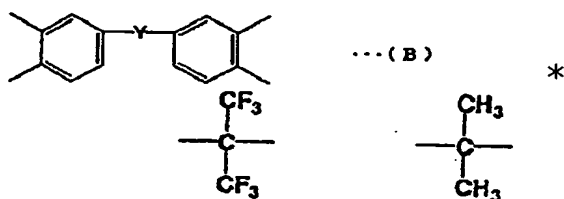
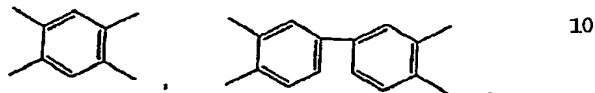
【化4】



(式(A)、(D)中、nは2~1000までの整数を示し、Xは式(B)より選ばれる構造を示す。)

【0009】

【化2】



【0011】

【発明の実施の形態】本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体は、前記式(B)のいずれかの構造を有するビスアミノフェノール化合物と、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸とから、従来の酸クロリド法、活性化エステル法、ポリリン酸やジシクロヘキシルカルボジイミド等の脱水縮合剤の存在下での縮合反応等の方法により得ることができる。

【0012】本発明で用いる式(B)のいずれかの構造を有するビスアミノフェノール化合物の代表例としては、2, 4-ジアミノレゾルシノール、4, 6-ジアミノレゾルシノール、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス

40

50

* (式(B)中、Yは式(C)より選ばれる構造を示し、これらの構造中ベンゼン環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フッ素原子、およびトリフルオロメチル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の基で置換されている。) 【0010】

【化3】

(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチル)プロパン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチル)プロパン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-

6-トリフルオロメチル)プロパン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-2, 2'-トリフルオロメチルビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ-5, 5'-トリフルオロメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-5, 5'-トリフルオロメチルビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ-6, 6'-トリフルオロメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-トリフルオロメチルビフェニル等が挙げられる。

【0013】本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法の中で、例えば酸クロリド法では、まず、使用する酸クロリドである2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸クロリドは、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸を、N, N-ジメチルホルムアミド等の触媒存在下で、過剰量の塩化チオニルと、室温から75℃で反応させ、過剰の塩化チオニルを加熱及び減圧により留去した後、残渣をヘキサン等の溶媒で再結晶することにより得ることができる。次いで、ビスアミノフェノール化合物を、通常N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド等の極性溶媒に溶解し、ピリジン等の酸受容剤存在下で、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸クロリドと、室温から30℃で反応させることにより、ポリベンゾオキサゾール前駆体を得ることが出来る。

【0014】本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂は、このようにして得られたポリベンゾオキサゾール前駆体を従来法の通り、加熱または、脱水剤で処理することにより縮合反応させて、得ることができる。この樹脂に、必要により各種添加剤として、界面活性剤やカップリング剤等を添加し、半導体用層間絶縁膜、保護膜、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜等として用いることが出来る。

【0015】また、本発明におけるポリベンゾオキサゾール樹脂の前駆体は、感光剤としてのナフトキノンジアジド化合物と一緒に用いることで、感光性樹脂組成物として用いることが可能である。

【0016】本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体は、通常、これを溶剤に溶解し、ワニス状にして使用するのが好ましい。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1, 3-ブチレングリコールアセテート、1, 3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート等を1種、または2種以上混合して用いることが出来る。

【0017】本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体を使用する際は、まず該前駆体およびその他化合物を上記溶剤に溶解し、適当な支持体、例えばシリコーンウエハーやセラミック基盤等に塗布する。塗布方法としては、スピンナーを用いた回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等が挙げられる。このようにして、塗膜を形成した後、加熱処理をして、ポリベンゾオキサゾール樹脂に変換し用いることが好ましい。

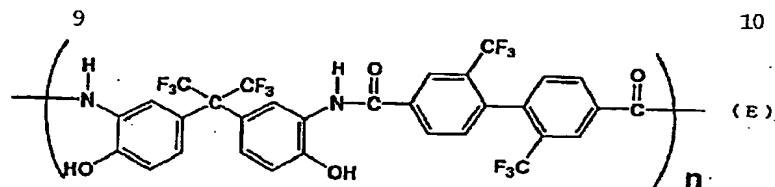
【0018】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、実施例の内容になんら限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0019】「実施例1」2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン73.2部(0.2mol)を乾燥したジメチルアセトアミド200部に溶解し、ピリジン39.6部(0.5mol)を添加後、乾燥窒素下、-15℃でシクロヘキサン100部に2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸クロリド83.0部(0.2mol)を溶解したものを30分掛けて滴下した。滴下終了後、室温まで戻し、室温で5時間攪拌した。その後、反応液を蒸留水7リットルに滴下し、沈殿物を集め、乾燥することによりポリベンゾオキサゾール前駆体(式(E))を得た。ここで、得られたポリベンゾオキサゾール前駆体の数平均分子量(Mn)を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、44000であった。

【0020】

【化5】

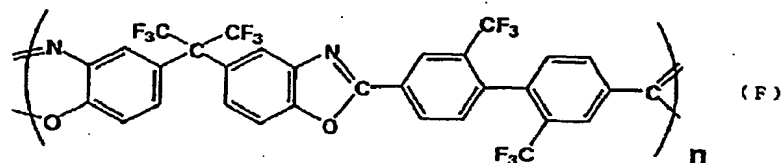


【0021】このポリベンゾオキサゾール前駆体をN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、0.2 μmのテフロンフィルターで濾過しワニスを得た。このワニスをガラス板上にドクターナイフを用いて塗布した。その後、オープン中70℃で1時間乾燥し、はく離して膜厚20 μmのポリベンゾオキサゾール前駆体フィルムを得た。そ*

*のフィルムを金枠で固定し、150℃/30分、250℃/30分、350℃/30分の順で加熱し、ポリベンゾオキサゾール樹脂(式(F))を得た。

【0022】

【化6】



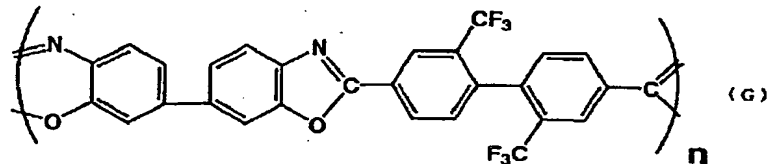
【0023】この樹脂フィルムを用いて、各種特性を評価し、その結果を表1にまとめた。

【0024】「実施例2」実施例1の2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン73.2部(0.2 mol)の代わりに4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル43.2部(0.2 mol)を用いて、実施例1と同様に※

※ポリベンゾオキサゾール樹脂(式(G))を作製し、評価を行った。ここで、得られたポリベンゾオキサゾール樹脂の数平均分子量(Mn)を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、34000であった。

【0025】

【化7】

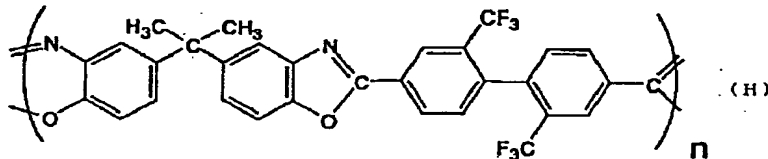


【0026】「実施例3」実施例1の2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン73.2部(0.2 mol)の代わりに2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン51.6部(0.2 mol)を用いて、実施例1と同様にポリベンゾオキサゾール樹脂(式(H))を作★

30★製し、評価を行った。ここで、得られたポリベンゾオキサゾール樹脂の数平均分子量(Mn)を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、54000であった。

【0027】

【化8】

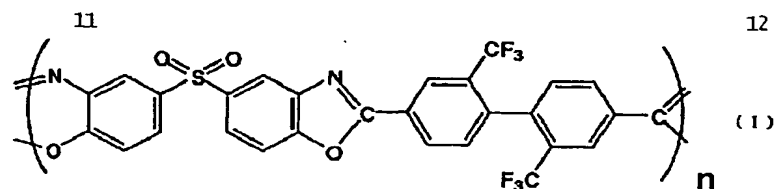


【0028】「実施例4」実施例1の2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン73.2部(0.2 mol)の代わりに3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン56.1部(0.2 mol)を用いて、実施例1と同様にポリベンゾオキサゾール樹脂(式(I))を

作製し、評価を行った。ここで、得られたポリベンゾオキサゾール樹脂の数平均分子量(Mn)を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、41000であった。

【0029】

【化9】

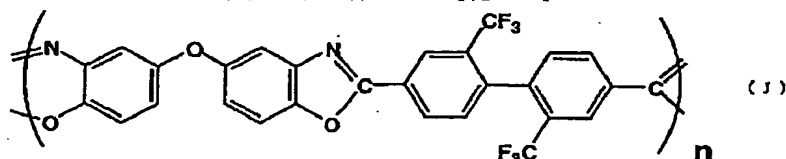


【0030】「実施例5」実施例1の2, 2'-ビス
(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオ
ロプロパン73.2部(0.2mol)の代わりに3,
3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシフェニルエ
ーテル46.4部(0.2mol)を用いて、実施例1
と同様にポリベンゾオキサゾール樹脂(式(J))を作*

*製し、評価を行った。ここで、得られたポリベンゾオキ
サゾール樹脂の数平均分子量(Mn)を東ソー株式会社
製GPCを用いてポリスチレン換算で求めたところ、5
2000であった。

【0031】

【化10】

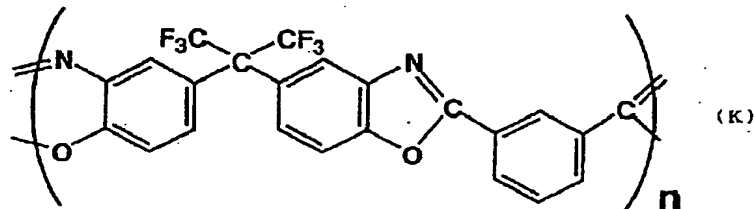


【0032】「比較例1」実施例1の2, 2'-ビス
(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニレンジカ
ルボン酸クロリド83.0部(0.2mol)の代わり
にイソフタル酸クロリド40.6部(0.2mol)を
用いて、実施例1と同様にポリベンゾオキサゾール樹脂
(式(K))を作製し、評価を行った。ここで、得られ※

※たポリベンゾオキサゾール樹脂の数平均分子量(Mn)
を東ソー株式会社製GPCを用いてポリスチレン換算で
求めたところ、44000であった。

【0033】

【化11】

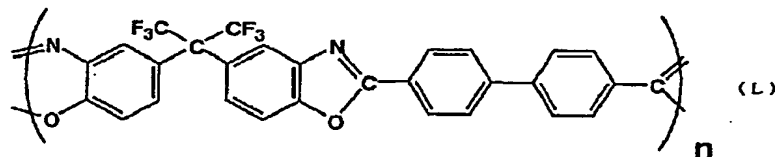


【0034】「比較例2」実施例1の2, 2'-ビス
(トリフルオロメチル)-4, 4'-ビフェニレンジカ
ルボン酸クロリド83.0部(0.2mol)の代わり
に4, 4'-ビフェニレンジカルボン酸クロリド46.
2部(0.2mol)を用いて、実施例1と同様にポリ
ベンゾオキサゾール樹脂(式(L))を作製し、評価を★

30★行った。ここで、得られたポリベンゾオキサゾール樹脂
の数平均分子量(Mn)を東ソー株式会社製GPCを用
いてポリスチレン換算で求めたところ、49000であ
った。

【0035】

【化12】



【0036】実施例と比較例での評価結果を表1に示
す。

【表1】

表 1.

	誘電率	耐熱性(℃)	CTE ($\times 10^{-6}$)	吸水率(%)
実施例 1	2.5	511	42	0.1
実施例 2	2.9	522	10	0.2
実施例 3	2.7	515	41	0.1
実施例 4	2.8	518	40	0.2
実施例 5	2.8	514	41	0.1
比較例 1	2.8	505	51	0.2
比較例 2	2.9	512	45	0.2

【0037】誘電率：JIS-K6911に準拠し、周波数1MHzで、ヒューレット パッカード社製HP-4284A Precision LCR メーターを用いて測定を行った。

耐熱性：セイコー電子工業(株)製TG/DTA220を用いて、窒素ガスフロー下、昇温速度10℃/分により、重量減少5%の温度を測定した。

CTE：セイコー電子工業(株)製TMA/SS120Cを用いて、昇温速度5℃/分により、25～100℃の温度範囲で、熱膨張率を測定した。

*

* 吸水率：温度85℃、湿度85%、24時間後の吸水率を重量法により測定した。

【0038】

【発明の効果】本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂は、優れた熱特性、電気特性、機械特性、及び物理特性を達成することができ、半導体用の層間絶縁膜、保護膜、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜等として適用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 徳弘 真紀
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内